

公開特許公報

(¥2,000)

特 許 願

特許庁長官 殿

昭和49年10月21日

1. 発明の名称

金属又は金属化合物を溶射した
不溶性陽極

2. 発明者

居 所 埼玉県北足立郡伊奈町羽賀545番地6号

氏 名 田 中 道 夫 (ほか2名)

3. 特許出願人

住 所 埼玉県川口市仲町1番33号

名 称 日本電鍍工業株式会社

(代表者)

伊 藤 光 雄

方式
審査

発明者
(ほか3名)

4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1

電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)

氏 名 (5559) 井 上 七 浅 村 皓 (ほか3名)

明 細 書

1. 発明の名称

金属又は金属化合物を溶射した不溶性陽極

2. 特許請求の範囲

金属又は金属化合物を基体上に溶射被覆した不
溶性陽極。

3. 発明の詳細な説明

本発明は基体上に金属又は金属化合物を溶射し
て、被覆を形成させて得た不溶性陽極に関するも
のである。

水溶液電解に使用する不溶性陽極として具備し
なければならない条件は：

- (1) 電解液、及び電解生成物に耐食性であること、
- (2) 電解的に耐食性であり損耗しないこと、
- (3) 目的の電解反応に有利な電極電位になし得る
こと、
- (4) 導電率が大きく、電解により電解面に逆電を
妨げる程の不導性の膜を生じないこと、
- (5) 機械的強さが十分で製造、加工、修理などが
容易であること

①特開昭 51-46581

③公開日 昭51.(1976)4.21

②特願昭 49-121125

②出願日 昭49.(1974)10.21

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 6355 51

7268 4A

7128 42

7268 4A

⑤日本分類

13C/D134

12 A24

15 F212.120.2

12 A81

⑤ Int.Cl²

C25B 11/00

B01D 1/081

C25B 1/34

C25F 13/00

(6) 所要の形状及び大きさのものが原価に得られ
ること

(7) 品質が一定していて均質であること
である。(3)の項は例えば、食塩水電解の場合には
塩素過電圧が低く酸素過電圧が高いということに
なる。

従来水溶液電解に実用的に使用された不溶性陽
極には H₂ メツキした鉄陽極、表面が PbO₂ になつ
た鉛陽極、鍍造磁性酸化鉄陽極、黒鉛陽極、白金
又は白金族被覆陽極などがある。

H₂ メツキした鉄陽極は OH⁻、OH⁻、酸性溶液
では損耗するけれども OH⁻、OH⁻、アルカリ水
溶液に耐えるので、H₂ 及び O₂ の製造、アルカリ
性溶液の電解に使用される。表面が PbO₂ になつ
た鉛陽極は OH⁻、OH⁻、OH⁻、H₂O₂、OH₂OO⁻、
アルカリ性溶液では損耗するけれども、SO₄²⁻、
Cr₂O₇²⁻ (酸性、中性)に耐えるので、Zn、Mn
の採取、Cr メツキ、Cr³⁺ の電解酸化、MnO₂ の
製造、硫酸塩の電解に使用される。

鍍造磁性酸化鉄陽極は酸性溶液では損耗するけ

れども Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 ClO_3^- 、 NO_3^- (中性、アルカリ性) に耐えるので塩素酸塩の製造、電解防食に使用される。

黒鉛陽極は SO_4^{2-} 、アルカリ性溶液その他陽極で O_2 を発生する成分を含む場合、燃焼して炭酸ガスを発生し損耗し崩壊するけれども、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 F^- (融解塩)、(中性・酸性) に耐え、廉価であるから $\text{Cl}_2 \cdot \text{NaOH}$ 、 H_2 、塩素酸塩、次亜塩素酸塩の製造、融解塩電解による Na 、 Mg 、 Al の製造、フッ素の製造などに広く使用されている。

しかし、食塩水の電解の場合、電解中に腐食を受け、消耗すると極間距離の増加並びに隔膜の目詰りによる電圧の上昇、製品水酸化ナトリウムの着色の原因、電解槽腐蝕及び陽極原単位の増加などの悪影響を操業に与える。消耗性の黒鉛電極に代り、耐食性が優れ、塩素発生電位が低く、酸素発生電位が高いなどの電気化学的特性が良好で、且つ経済的に使用できる電極材料の出現は電解ソーダ工業にとつては大きな夢であつた。1954年頃チタン金属の表面に白金を薄く被覆した電極が

2.3 / (1972) の研究によるとルテニウム、イリジウム及びチタン酸化物 (金属としての割合がルテニウム / 3.1%、イリジウム / 3.1% 及びチタン 3.7%) を被覆を熱分解還元処理した陽極が、非常に電気化学的特性が良好で、塩素過電圧も低く、白金電極のように不動態化現象がみられず長時間使用しても塩素過電圧は低いといわれている。

以上述べた不溶性陽極について製造過程をみると白金、黒鉛、のような単一材質そのものの電気化学的不溶性を利用したもの外に電気炉で鉄鉱石を溶融して鋳型に流しこんで成形した陽極では、材質そのものの物理的性質、例えば電気伝導度、塩素発生電位などの性能的改善は僅少であつた。

又、鉄上のニッケルメッキ、チタン上の白金メッキのような金属電気メッキ、鉛の電解酸化による二酸化鉛の生成、金属上に半導体物質の被覆などに使用される被覆材料には陽極として電解液の腐食に耐える電気伝導性物質が使用された。

塩素発生電位を低下させるために貴金属を熱分

イギリスの IQI によつて発明されて以来、急激に研究開発が進み、不溶性金属陽極の電解ソーダ工業への実用化への道が開かれた。しかし電気メッキ白金鍍チタン電極は高電流密度では塩素発生電位が高くなり、又、寿命も著しく短くなるので使用条件が著しく苛酷な塩素～アルカリ工業に使用されず、電気防食や電気メッキ用の不溶性陽極として低電流密度で使用されている。

その後熱分解還元法によつて被覆した白金鍍チタン、イリジウム、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの白金族貴金属を白金と共に熱分解還元法によつてチタンに被覆したものが著しく塩素発生電位を低下させることが発表された。この同一被覆金属材料でもその被覆方法 (電気メッキと化学還元析出) が異なると電極特性、例えば塩素発生電位も異なる現象は被覆方法の改善による性能向上を可能にし、極めて有意義である。又、異種金属又はその酸化物の多種混合物の被覆によつて塩素発生電位を低下させる手法も同様である。

例えば (Fajta et al. J. Applied Electrochem

解化学還元処理によつて金属を析出させる場合も、金属酸化物を被覆させる場合も、電気伝導性物質が使用された。一般に白金族貴金属は電気化学的耐性が強く、塩素発生電位が低いばかりでなくその酸化物皮膜が電気伝導性が良好であることが不溶性陽極として適し、前後熱処理および化学処理などによつて密着力の増加・寿命の延長などの性能向上をはかつて数多くの発明がなされた。

しかしながら白金族金属は非常に高価で陽極設備費がかさむばかりでなく、電解の進行にともなつて消耗するからランニングコストに大きな影響を与え製品価格を上昇させる。白金族金属を使用せず他の電導性が良くて廉価な金属または酸化物を被覆して代用した場合、先述のように耐食性に乏しく限られた用途にしか使用できない。これら白金族金属以外の廉価な電導性金属酸化物の種類は少なく限られたものであつた。

週期率表にみられる数多くの元素の酸化物のほとんどは電気的非良導体であるが、もしこれらの酸化物をある方法で電導性にすることができれば、

その内の数種類の酸化物は電気化学的に耐性があり、電導性基体物質上に被覆して廉価な不溶性陽極を作ることができる。

本発明者らは、不活性ガス室中で電極に直流を流して放電し約10,000℃に達する高温下で非電導性金属酸化物粉末を室内に送り、プラズマ状態のガス流と共に基体物質上に溶射し、被膜を形成させると、(以下このような操作をプラズマ溶射と略称する。)その皮膚が電導性化していることを発見した。例えば一般に非電導性で絶縁度の高い酸化チタン粉末をチタン金属板にプラズマ溶射して形成された皮膚は電導性となり、テストで導通した。このプラズマ溶射酸化チタン皮膚チタン板を陽極とし300g/l食塩水で一定電流で電解を行なったところ最初の5分間僅かに電圧が上昇するけれども、その後は一定電圧で長時間電解を続け得ることがわかった。

溶射を行わないチタン板で同一食塩水、同一条件で電解を行なった場合、陽極チタン板表面は直ちに緻密で電気絶縁性の強い酸化チタン皮膚で覆わ

れ30秒以内に電圧は急昇し、電流は微小となり電解が行われなくなる。

このことはプラズマ溶射された酸化チタンの皮膚と電解酸化で表面に生成された酸化チタンの皮膚が明らかに異質のものであることを明確に示している。10,000℃程度の高温下でプラズマ状態中に置かれた酸化チタンは不活性ガス中で一部還元され金属チタンになり電導性化するという推察は皮膚の電導性化を説明できるが、陽極として電解を行なった場合、還元金属チタンの露出部は直ちに電解酸化され絶縁皮膚となり、電解の長時間続行は不可能なはずであり、説明できない。それ故、プラズマ溶射した酸化チタン皮膚が一般に常温下で存在する天然酸化チタン、化成酸化チタン、電解酸化皮膚酸化チタンとは異質のものであり、化学構造の相違又は結晶組織(配列など)の相違によるものと思考される。このような現象はプラズマ溶射以外に燐焼式溶射(Flame Plating)、ローカイドプロセスなどの酸素・アセチレンを使用した高温溶射でも作出できるが、ここでは更に

超高温で使用材料中の広いプラズマ溶射を例に取り述べる。プラズマ溶射は不活性ガスの超高温プラズマ中に粉末材料を供給し溶融させて被溶射物に高速で吹き付けるものである。プラズマはしばしば物質の第4の状態といわれる。物質の状態として固体、液体、気体の三状態のあることは良く知られている。物質は絶対0度ではすべて固体である。物質の温度を上げていけば固体は液体になり、更に温度を上げていけば気体になる。気体状態の物質の温度を更に上げていけば分子は原子に解離し更にイオンと電子に解離する。このイオン、電子、原子、分子からなる状態をプラズマといっている。特筆すべき特徴は電子とイオンはほぼ同程度の密度を持ち、電気的中性であり、その上電気伝導性を有していることである。

プラズマ溶射はこの特殊高温体を熱源として利用したものであり、作動ガスに水素、酸素、アルゴン、ヘリウムなどをプラズマ装置の陽極と陰極間に発生するアークの中に入れてプラズマジェットとする。アークガスはアーク柱を安定させるた

めに、アノード及びカソードの中心軸を軸とするラセン流となるように供給されている。プラズマアーク柱の周辺は水冷アノードの内壁により冷却されているので熱ピンチ効果、すなわち周辺部は冷却されるため電気抵抗が大きくなりアーク電流は抵抗の低い中心軸部分に集中的に流れるようになるために、温度は更に高くなる。さらに磁気ピンチ効果、すなわちアーク柱を平行して流れる電流の自己誘導磁場によつてアークの柱が絞られ温度は上昇する。プラズマフレームの温度はノズル出口で中心部が30,000℃、平均5,000~10,000℃と考えられている。溶射ガスのうちアルゴンはエンタルピーが最も低い、電極の耐用性が長くなり、溶射される材料とも反応しないものである。酸素は廉価で、アルゴンより粉末粒子に対する熱の移行性がわずかに優れているが、多くの材料と反応して酸化物を作るため化学的に安定な酸化物を溶射して高い付着率を得るのに主として用いられている。

水素は最も高いエンタルピーをもっているが、

安定な材料を化学的に還元してしまうとか、あるいはチタンのような反応に敏感な材料を化学的に還元してしまうとか、あるいはチタンのような反応に敏感な材料は酸化を拒く。水素やヘリウムはタンゲステン、ジルコニアなどの高融点材料を溶射する場合にアルゴンや窒素と混合して、アーク電圧を増加し、粉末粒子に移行する熱を増やす。チタン部品に溶射する場合は酸化を防ぐためにヘリウムとアルゴンを10:20~90:80の比に混合して使う。プラズマ溶射装置はプラズマ溶射ガン、制御装置、粉末供給装置、電源装置から構成され、その操作工程はほとんど自動化されている。

プラズマ炎によつて、10,000℃という高温が得られるために、金属、金属化合物、合金、セラミックスなどあらゆる材料の溶射ができる。しかし溶融と同時に蒸発する材料は困難である。一般に用いられているこれらの材料の粒度は100～300ミクロンの範囲のものである。プラズマジェットで発生する高温炎であるにもかかわらず、蒸

材に対する熱影響はほとんどなく、基材の温度を $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 以下に抑えることができる。このために基材に熱歪を発生させることも少ない。溶射ガンから噴出される高温のプラズマジェットは被溶射物とガンのノズルとの距離（溶射距離）で急速な温度の降下が見られ、この温度降下はガスのエンタルピー、粉末材料のエネルギー吸収、及び溶射距離の函数といえる。又補助冷却も大きな効果がある。

プラスチックエント中に入つた溶射材料が基材表面に打ち付けられたとき、個々の粒子の持つ熱エネルギーと運動エネルギーは基材と原子間結合しやすい力となつて基材に移る。同時に溶射粒子が衝突したとき塑性変形が起りこの変形が大きければ大きい程、密着力が向上する。

以上述べた溶射は高温操作であるために高融点材料も溶融して被覆の対象とすることができ、密着性のよい不溶性陽極の被膜を形成することができる。とともに今まで顧みられなかつた金属又はその化合物（一般的には酸化物）、又はそれらの原

鉱石、2種以上の元素及びその酸化物の組合せが
 新しい不溶性陽極の被覆材料として使用可能とな
 つて作る。例えば、 Pb_2O 、 SiO 、 GeO 、 Cu_4O 、
 Cd_2O 、 SrO_2 、 Os_2O_2 、 TiO_3 、 CuO_2 、 Th_2O_7 、
 Rb_2O_2 、 ReO_4 、 As_2O_5 、 ZnO 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、
 Nb_2O_5 、 $\text{Hf}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 SbO_2 、 Yb_2O_3 、 Y_2O_3 、
 Ir_2O_3 、 IrO_2 、 In_2O 、 InO 、 In_2O_3 、 UO_2 、
 $\text{VO}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 U_3O_8 、 Er_2O_3 、 CeO 、 Os_2O_3 、 OsO_2 、
 OsO_4 、 UdO 、 Cd_2O_3 、 Ga_2O 、 GaO 、 Ga_2O_3 、
 GaO 、 Au_2O 、 Au_2O_3 、 Ag_2O 、 AgO 、 CrO 、
 Cr_2O_3 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 Sm_2O_3 、 Sm_2O_9 、
 Dy_2O_3 、 ZrO_2 、 Hg_2O 、 HgO 、 $\text{AuO}(\text{OH})$ 、
 $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_5(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ 、
 $\text{MnO}(\text{OH})$ 、 $\text{MnO}(\text{OH})_x$ 、 Se_2O_5 、 SnO 、 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、
 SrO 、 Os_2O 、 Os_2O_3 、 CeO_2 、 Tl_2O 、 Tl_2O_3 、
 WO_2 、 $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 TaO 、 Ta_2O_5 、 TlO 、 Tl_2O_3 、
 TlO_2 、 $\text{TlO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、
 Tb_2O_3 、 Tb_4O_7 、 TeO 、 Cu_2O 、 CuO 、 ThO_2 、 PbO 、
 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 NbO 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 、
 NiO 、 Ni_2O_3 、 Ni_3O_4 、 Na_2O_3 、 NbO_2 、 PtO 、

PtO_2 、 Pt_2O_4 、 VO 、 V_2O_3 、 VO_2 、 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、
 KfO_2 、 Pd_2O 、 PdO 、 PdO_2 、 BaO 、 Bi_2O_3 、
 $\text{Bi}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 Pr_2O_3 、 PrO_2 、
 PuO_2 、 BeO 、 $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 MgO 、 MnO 、 Mn_2O_3 、
 $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 MnO_3 、 Mn_2O_7 、 Mn_3O_4 、 MoO_2 、
 $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 RuO_3 、 La_2O_3 、 Li_2O 、 Ru_2O_3 、
 RuO_2 、 Ru_2O_5 、 RuO_4 、 HfO_2 、 HeO_2 、 Re_2O_7 、
 RhO 、 Rh_2O_3 、 RhO_2 、 TeO_3 、 B_2O_3 、 Rb_2O_3 など
 の酸化物及び酸素を除いた元素並びにこれらの
 組合せが対象となり使用可能である。上記分子式
 中 x は 0、/ 又は複数である。上記酸化物のうち
 溶射後電導体化せず他の電導性酸化物に混合して
 電気化学的特性向上に使用するものもある。次に
 被覆される基材は板状、凹凸状、球状、線状、網
 状などその形状に左右されることがなく、被覆す
 ることができ、約 200℃ の温度に耐える固体で
 あれば金属、非金属を問わず、それら基材によく
 密着し、溶射被覆することができる。例えば基体
 材料としてチタン、タンタル、ジルコン、ニオブ
 のようなペルブメタルはもちろん、炭素質及び黒

鉛質のような定義で呼称されている材料（製造の面から見ると適当な有機物質、例えばタール、ピッチ類、フェノール樹脂などの樹脂類、紙、レーヨンなどのセルロース類などの1種以上を成形焼成したもの、あるいはそれらの有機物質を結合材として他の骨材、例えばコークス類、天然又は人造黒鉛、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維又はその集合体の1種以上を成形焼結したもの及び等方性、異方性の強い熱分解炭素、又は熱分解炭素類を結合材として前記骨材類と組み合わせたもの及びいつたん得られた炭素材料に熱分解炭素類を沈積させたものなどが含まれる）、の外に上記チタン、タンタル、ジルコン、ニオブ又はこれらの不動難化し得る合金で被覆された銅、又は銅/白金族金属、又はチタン/白金族金属、又はタンタル/白金族金属などを使用することができ、更に特殊の用途ではガラス、耐熱性プラスチック、セラミックスなどの非電導性基材も使用することができ、膜厚も数μから1000μ以上可

(8) 品質が一定していて均質である

などの不溶性陽極としての条件を高温溶射によつて得ることがわかつた。

従来炭性酸化鉄陽極は耐火煉瓦に固められた電気炉に水冷鉄電極を設置し交流を過電して酸化鉄を溶融し、溶融酸化鉄の成分比が $FeO : Fe_2O_3 = 1:1$ となるように条件調整し鑄型に流しこんで冷却、中空有底の棒状に成形し、内壁に銅メッキを施し、リード線を溶着し仕上げたものである。このようにして仕上げた陽極は肉厚のため内部抵抗が大きく、又高電流密度の直流を過電するとジュール熱によつて発熱し崩壊するので電流密度は $3 A/cm^2$ が限界である。

本発明者らは、試薬/級の硫酸第一鉄アンモニウムを電気炉で $700 \sim 800^\circ C$ で焼成して得た酸化鉄粉をチタン板上に約 50μ プラズマ溶射して得た試料は $300 g/8$ 食塩水中で $10 A/cm^2$ 以上の高電流密度での長時間電解に耐え崩壊することがなかつた。又膜厚が薄いので製造炭性酸化鉄よりも内部抵抗が少なく電力損が少ない。

能である。

さて、本発明の効用としては先に述べた酸化チタンの例のように高温溶射によつて、

- (1) 非電導性物質を電導性皮膜として皮覆させることができ、皮覆した陽極は安定な長時間電解に耐える
- (2) 必ずしも前後処理を要せず短時間に乾式で容易に密着性の良い皮膜を得る
- (3) 所要の形状および大きさのものが廉価に得られる
- (4) 被覆材及び基材の種類が豊富である。などの効用があるが、更に例えば被覆材として酸化鉄を選び実験を行つた結果、
- (5) 塩素発生電位を低下し、高電流密度でも電位の上昇が比較的少ない
- (6) 融点が高く従来電気炉で製造していたような肉厚体も高温溶射して薄膜とすることができるから陽極の内部抵抗、電力損を減少する
- (7) 機械的強度が大で高電流密度に耐え、過熱崩壊することがない

更に食塩水中で鑄造炭性酸化鉄陽極、白金板陽極、炭素陽極、プラズマ溶射酸化鉄陽極の分極特性を測定したところ第1図に示すように各電流密度でプラズマ溶射酸化鉄陽極4は鑄造炭性酸化鉄陽極1よりもはるかに低い塩素発生電位を示した。この電位は $40 A/cm^2$ 以上では白金板陽極2、炭素陽極3よりも低い。このように、高温溶射陽極は電気化学的特性も優れており、又その他の不溶性陽極として具備すべき条件を備えており、高温溶射によつて酸化物を基体に被覆し、不溶性陽極を作る手法は優れており、更に不溶性陽極として高度の性能の出現が期待でき電気化学工業の発展に寄与し得るものである。

実施例1

米国、プラズマダイナ社製のプラズマトロン 80-IBHV 型プラズマ溶射ガンを使用し、 $50 \times 50 \times 0.3$ mm のチタン板上に酸化チタン粉を第1表の条件でプラズマ溶射した。

第1表 酸化チタンのプラズマ溶射条件

条件項目	単位	底1	底2	底3	底4
電 流	A	400	400	400	400
アークガス量(Ar)	lit ³ /hr	60	60	60	60
キャリアーガス量(H ₂)	lit ³ /hr	5	5	5	5
キャリアーガス量(Ar)	lit ³ /hr	10	15	15	15
酸化チタン供給量	g/min	10	10	10	10
皮 膜 厚 み	μ	50	50	50	35

第2表の結果から溶射条件が安定後の浴電圧の大小、浴電圧の安定するまでの時間に多少の差はあるが、いずれも通電後3分以内に浴電圧は安定する。プラントとしてプラズマ溶射しない基板のチタン板を同条件で通電すると30秒以内に浴電圧は急昇し電流が流れなくなつた。このことから電気絶縁体である酸化チタンがプラズマ溶射によつて電導化し電導体皮膜を基体上に形成して、でき上つた電極が不溶性陽極としての機能を示すことを認めた。

実施例2

試薬/級の硫酸第一鉄アンモニウム300gを磁製ルツボに入れ電気炉で700~800℃で8時間焼成し、酸化鉄62gを得た。酸化鉄収量はFe₂O₃としての理論量に近い。得られた酸化鉄を200~300メッシュに粉碎した後/昼夜乾燥したものを実施例1と同様のプラズマ溶射ガンによつて50×50×0.35t^mのチタン板上に第3表の条件でプラズマ溶射した。

特開 昭51-46581(B)

でき上つたプラズマ溶射酸化チタン被覆陽極と白金電極メフキチタン陰極を300g/g食塩水/8中に常温(20~23℃)で浸漬して直流を通電(陽極電流密度4A/dm²)し電流を一定にした場合の浴電圧の経時変化を第2表に示す。

第2表 プラズマ溶射酸化チタン陽極を使用した食塩水電解の浴電圧経時変化

時間(分)	電流(A)	浴 電 圧 (V)			
		底1	底2	底3	底4
0	1	4.2	4.0	4.6	4.4
1	1	7.1	6.1	7.3	6.4
2	1	7.5	7.0	7.3	7.4
3	1	7.5	7.3	7.3	7.4
4	1	7.5	7.3	7.3	7.4
5	1	7.5	7.3	7.3	7.4
10	1	7.5	7.3	7.3	7.4
20	1	7.5	7.3	7.3	7.4
30	1	7.5	7.3	7.3	7.4
60	1	7.5	7.3	7.3	7.4

第3表 酸化鉄のプラズマ溶射条件

条件項目	単位	底1	底2
電 流		360	400
アークガス量(Ar)	lit ³ /hr	60	60
キャリアーガス量(H ₂)	lit ³ /hr	3	5
キャリアーガス量(Ar)	lit ³ /hr	18	18
酸化鉄供給量	g/min	10	10
皮 膜 厚 み	μ	50	50

溶射した試験片を20×15mm(片面0.03dm²)に切断し、緩衝性食塩水溶液(塩化ナトリウム3/5g/g、無水硫酸ナトリウム8g/g、酢酸ナトリウム2g/g、塩酸でpH3.5に調整)を電解液とし50℃で各電流密度で定常状態の塩素発生電位を測定した。マスキングして浸漬部を0.03dm²とした鋳造硫酸酸化鉄陽極、炭素陽極、白金板陽極についても上記と同条件で塩素発生電位を測定した。測定結果を第1図に示す。

プラズマ溶射酸化鉄陽極の底1と底2は同一ゲ

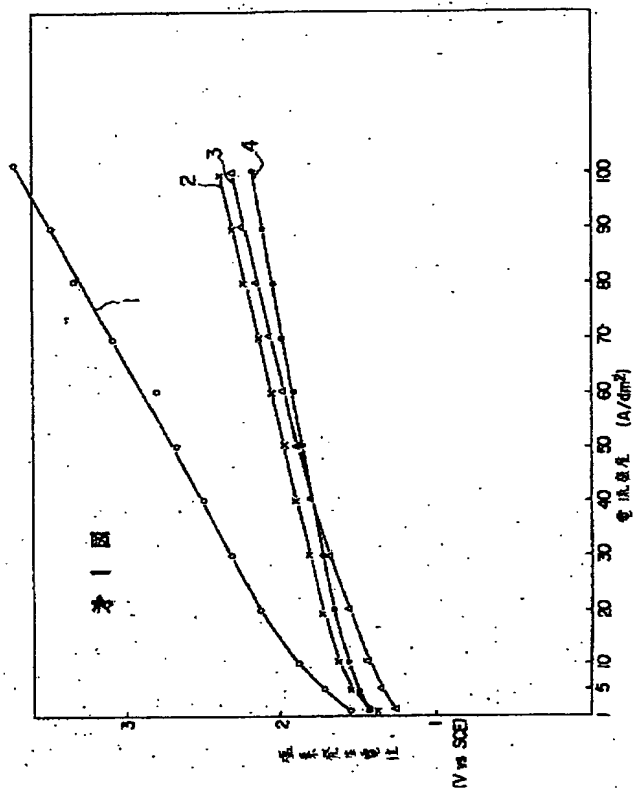
一を示した。第1図の結果によつて、プラズマ溶射酸化鉄陽極の電位は鑄造酸化鉄陽極1より遙かに低く白金板2、炭素3より高電流密度で若干低い値を示した。

本実施例の方法で製作した底/プラズマ溶射酸化鉄陽極(50×50mm)を3/5g/食塩水中で液温25~35℃、電流密度10A/dm²(電流値2.5A)、浴電圧3.2~3.3Vで16時間電解し、陽極重量減を0.1mg感度の精密化学天秤で秤量し減量を認めなかつた。

又炭素板(50×50×10mm)上に酸化鉄をプラズマ溶射した陽極についても上記と同条件で16時間電解後、食塩水溶液中の鉄分を定量し、液中の鉄分の増加を認めなかつた。

実施例3

プラズマ溶射以外の火炎溶射方式の(Metco)5p型溶射装置(注)を使用し、酸素ガス量1.5m³/hr、アセチレンガス量0.7m³/hrの混合ガスを流し、酸化インジウム粉末をチタン板(50×50mm)上に膜厚50μ溶射した。酸化インジウム膜は電



図一

特開 昭51-46581(7)

導性を有し、得られた板を陽極とし、ニッケルメッキした鉄板を陰極として300g/食塩水を常温、電流密度4A/dm²で10時間以上電解を継続した結果、酸化インジウム被覆電極が不溶性陽極として使用し得ることを認めた。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の陽極及び他の陽極の食塩水溶液中における分極特性を示すグラフである。

図中、1は鑄造酸化鉄陽極、2は白金板陽極、3は炭素陽極、4はプラズマ溶射酸化鉄陽極の曲線である。

代理人 浅 村 昭
外3名

5. 添付書類の目録

(1) 明 書 本	1冊	(4) 委任状及び其の副文	各1通
(2) 明 書 書	1冊	(5)	1冊
(3) 図 面	1冊	(6)	1冊

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

居 所 埼玉県大宮市三橋5丁目546番地
氏 名 深 沼 博 隆
居 所 埼玉県大宮市大塚3丁目423番地
氏 名 大 須 賀 昭

(2) 特 許 出 願 人

(3) 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (7204) 弁 理 士 浅 村 昭
居 所 同 所
氏 名 (6926) 弁 理 士 寺 崎 孝 一
居 所 同 所
氏 名 (6772) 弁 理 士 西 立 人

昭 55 12. 15

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和49年特許願第121125号(特開昭
51-46581号 昭和51年4月21日
発行公開特許公報51-466号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

Int.Cl.	識別 記号	庁内整理番号
C25B 11/00		6761 4K
B01D 1/08		2126 4D
// C25B 1/34		6761 4K
C23F 13/00		6793 4K

手続補正書

昭和55年9月26日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和49年特許願第121125号

2. 発明の名称

金属又は金属化合物を溶射した
不溶性陽極

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所
氏 名
(名 称)

日本電線工業株式会社

4. 代理人

居 所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング331
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
(6568) 浅 村 皓

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

9. 添付書類の目録 同時に出願審査請求書を提出してあります。

- (1) 明細書、第1ページ、下から6行目
「なし得る」を「なしうる」に訂正する。
- (2) 同、同ページ、下から3行目
「妨げる程」を「妨げるほど」に訂正する。
- (3) 同、第3ページ、下から9-8行目
「目詰り」を「目詰り」に訂正する。
- (4) 同、同ページ、下から4-3行目
「且つ」を「かつ」に訂正する。
- (5) 同、同ページ、最終行
「頃」を「ごろ」に訂正する。
- (6) 同、第4ページ、第4行
「白金鍍チタン」を「白金鍍金チタン」に訂正する。
- (7) 同、同ページ、第11行
「共に」を「ともに」に訂正する。
- (8) 同、第4ページ最終行-第5ページ第1行
「(Fajta et al "J. Applied Electrochem.
2. 31. 1972")」を
「(フアジタ タ「ジャーナル オブ アプ
ライド エレクトロケミストリー 2、

31. 1972年」(Fajta et al
"J. Applied Electrochemistry, 2. 31.
1972")」に訂正する。
- (9) 同、第5ページ、第5行
「陽極か」を「陽極は」に訂正する。
- (10) 同、同ページ、第12行
「流しこんで」を「流し込んで」に訂正する。
- (11) 同、第6ページ、第6行
「および」を「及び」に訂正する。
- (12) 同、同ページ、第8行
「はかつて」を「因つて」に訂正する。
- (13) 同、同ページ、下から3行目
「遅期率表」を「周期率表」に訂正する。
- (14) 同、第7ページ、第7行
「共に」を「ともに」に訂正する。
- (15) 同、同ページ、下から6行目
(16) 「行なつた」を「行つた」に訂正する。
(17) 「僅か」を「わずか」に訂正する。
- (18) 同、同ページ、下から4行目
「続け得る」を「続けうる」に訂正する。

- 01 同、第 8 ページ、下から 9-8 行目
「それ故」を「それゆえ」に訂正する。
- 02 同、第 9 ページ、第 1 行
「巾」を「幅」に訂正する。
- 03 同、同ページ、第 6 行
「良く」を「よく」に訂正する。
- 04 同、第 10 ページ、第 7 行
「さら」を「更」に訂正する。
- 05 同、第 12 ページ、下から 6 行目
「程」を「ほど」に訂正する。
- 06 同、第 15 ページ、下から 7 行目
「化し得る」を「化しうる」に訂正する。
- 07 同、第 16 ページ、第 9 行
「および」を「及び」に訂正する。
- 08 同、第 17 ページ、第 7 行
「流しこんで」を「流し込んで」に訂正する。
- 09 同、第 18 ページ、下から 6 行目、及び第
24 ページ、第 5 行
「得る」をそれぞれ「うる」に訂正する。
- 10 同、第 23 ページ、第 3 行

- 「推か」を「はるか」に訂正する。
- 11 同、第 24 ページ、第 5 行
「し得る」を「しうる」に訂正する。